Beitrag

zur

Condensation der Ketone.

Inaugural-Dissertation

der

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Leopold Dengler

Diplom. Chemiker aus Karlsruhe (Baden).

Karlsruhe.

Buchdruckerei J. J. Reiff.

1894.

Referent: Herr Professor Dr. Michaelis.

Seinem verehrten Lehrer

Herrn Geheimen Hofrat

Professor Dr. C. Engler

in Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0135

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Geheimen Hofrat Professor Dr. C. Engler im chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe begonnen und unter Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis im chemischen Laboratorium der Universität Rostock vollendet.

Es sei mir gestattet, meinen verehrten Lehrern auch hier aufrichtig zu danken, für die gütige Unterstützung, welche mir dieselben bei dieser Arbeit zuteil werden liessen.

Einleitung.

Einen der wissenschaftlich interessantesten Uebergänge von den aliphatischen zu den aromatischen Körpern bildet die Condensation des Acetons zu Mesitylen. Da jedoch dieser Uebergang kein einfacher Prozess ist, sich vielmehr je nach Durchführung der Condensation verschiedene Zwischen- und Nebenprodukte bilden, so ist das Studium dieser Vorgänge sehr häufig Gegenstand experimenteller Untersuchungen gewesen.

Die Condensation des Acetons kann durch Schwefelsäure, Chlorzink oder Salzsäure auch durch Natrium oder Aetznatron u. s. w. bewirkt werden. Sättigt man Aceton mit Chlorwasserstoff und lässt es längere Zeit stehen, so erhält man ein Gemenge von Mesityloxyd und Phoron; wird es dagegen mit konzentrierter Schwefelsäure destilliert, so geht es in symmetrisches Trimethylbenzol (Mesitylen) über. Da das Mesityloxyd durch Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Aceton und das Phoron von zwei Wasser aus drei Aceton unter Beibehaltung des Methancharakters entstanden waren, so gab Kekulé [1]) diesen Körpern folgende Constitutionsformeln:

[1]) Zeitschrift f. Chemie 1867, 214.

dem Mesityloxyd

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C : CH . CO . CH_3$$

und dem Phoron

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C : CH . C . CH_3$$
$$\ddot{C}H . CO . CH_3 \quad ,$$

konnte aber, da ihm die Constitutionsformel des Mesi tylens (welches durch Austritt von drei Molekülen Wasse aus drei Molekülen Aceton entsteht) nicht bekannt war keine weiteren Schlüsse hieraus ziehen. Nachdem jedoch diese Formel durch die Untersuchungen Fittigs [1]) er kannt worden war (wenigstens als Trimethylbenzol während die symmetrische Form desselben erst von Ladenburg [2]) bewiesen wurde), stellte Baeyer [3]) die Behauptung auf, dass Mesityloxyd und Phoron Zwischen glieder bei der Bildung von Mesitylen aus Aceton seien Holtmeyer [4]) stützte diese Ansicht, wenigstens für das Mesityloxyd, indem er aus demselben bei der Destilla tion mit konzentrierter Schwefelsäure Mesitylen erhielt

Nach den genannten Forschern unterzog Claisen [5] den Condensationsvorgang des Acetons einer genauen Prüfung, wobei er zu folgenden Resultaten gelangte:

Zunächst bestätigte er den Holtmeyer'schen Ver such und zeigte, dass das Phoron, auf gleiche Weis behandelt, ebenfalls Mesitylen liefere. Auch die von Kekulé gegebene Formel des Mesityloxydes nahm e als richtig an, mit Bezug auf das Phoron jedoch wich er von Kekulé ab und gab ihm die symmetrische Form

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C : CH . CO . CH : C < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \quad .$$

---

[1]) Ann. 141, 145.
[2]) Daselbst 179, 163.
[3]) Daselbst 140, 308. Nachschrift.
[4]) Zeitschrift f. Chemie 1867, 688.
[5]) Ann. 180, 1.

Diesen Schluss zog er aus nachstehenden Erwägungen:

1. Mit gewöhnlichen wasserentziehenden Mitteln z. B. Phosphorpentoxyd gelangt man vom Phoron nicht zum Mesitylen, wie das nach der Kekulé'schen Formel zu erwarten wäre, sondern nur durch Destillation mit konz. Schwefelsäure, also durch einen tiefeingreifenden Prozess.

2. [1]) Werden Aceton, Mesityloxyd oder Phoron mit Benzaldehyd gemischt und dann mit Salzsäuregas behandelt, so liefern Aceton und Mesityloxyd Condensationsprodukte mit dem Benzaldehyd, und zwar Aceton mit zwei Molekülen desselben, Mesityloxyd mit einem, während Phoron nicht reagiert [2]). Aus diesem Verhalten schloss Claisen, dass sowohl Aceton als auch Mesityloxyd die Gruppe $CH_3 . CO$ — enthielten, während dieselbe dem Phoron nicht zukäme.

An diese beiden Claisen'schen Beweise lassen sich noch zwei weitere anreihen:

3. Heintz [3]) entschied sich zugunsten der Claisenschen Formel, indem er aus Nitrosotriacetonamin durch konz. Natronlauge Phoron erhielt. Nach der von ihm angenommenen Formel des ersteren Körpers ist dann die Claisen'sche Phoronformel wahrscheinlicher als die Kekulé'sche.

4. Das Verhalten des Phorons wie auch des Mesityloxydes bei der Oxydation. A. Pinner [4]) behandelte Aceton, Mesityloxyd und Phoron in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat, wobei sich ergab:

a. Aceton wurde nicht angegriffen.

---

[1]) Ber. 14,352.

[2]) Wie Aceton und Mesityloxyd verhalten sich auch andere Ketone, welche einerseits die Methylgruppe enthalten. (Vgl. Claisen Ber. 14, 2460.)

[3]) Ann. 187, 253.

[4]) Ber. 15, 591.

b. Mesityloxyd lieferte Essigsäure und Oxyisobuttersäure (Acetonsäure). Es addiert sich hierbei wahrscheinlich zunächst Wasser zu Acetol

$$(CH_3)_2\,C\,(OH)\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,CH_3\,,$$

welches alsdann durch Oxydation zerfällt in

$$(CH_3)_2\,.\,C\,(OH)\,.\,CO_2H \text{ und } CH_3\,.\,CO_2H\,.$$

c. Ein Molekül Phoron lieferte ein Molekül Oxalsäure, zwei Moleküle Aceton und ein Molekül Kohlendioxyd: Das Phoron wird zunächst an den Stellen der doppelten Bindungen gespalten unter Bildung von zwei Molekülen Aceton und einem Molekül Mesoxalsäure:

$$(CH_3)_2\,C : CH\,.\,CO\,.\,CH : C\,(CH_3)_2 + 6\,O =$$
$$(CH_3)_2\,CO + CO_2H\,.\,CO\,.\,CO_2H + CO\,(CH_3)_2\,.$$

Die entstandene Mesoxalsäure wird dann durch weitere Oxydation in Oxalsäure und Kohlendioxyd übergeführt:

$$CO\,.\,(CO_2H)_2 + O = CO_2 + (CO_2H)_2\,.$$

Die Kekulé'sche Formel würde die Bildung zweier Moleküle Aceton nicht erklären können.

Giebt man nun der Claisen'schen Phoronformel den Vorzug, so ist die Ueberführbarkeit desselben in Mesitylen ohne weiteres nicht verständlich; es müsste vielmehr eine molekulare Umlagerung eintreten, was allerdings bei der Heftigkeit der Reaktion nicht ausgeschlossen wäre. Auch aus Mesityloxyd allein könnte die Bildung von Mesitylen direkt nicht stattfinden. Claisen nahm nun aber eine solche Umlagerung nicht an, sondern behauptete vielmehr, dass Mesityloxyd und Phoron gar keine Zwischenprodukte zwischen Aceton und Mesitylen seien, sondern anderweitige Condensationsprodukte des Acetons, und dass dieses selbst beim Uebergange vom Phoron oder Mesityloxyd zum Mesitylen intermediär

entstehe. Diese Behauptung stützte er auf folgende Versuche[1]):

Wird Phoron mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) gekocht, so geht es unter Wasseraufnahme in Aceton und Mesityloxyd und letzteres bei weiterer Behandlung in Aceton über. Claisen übertrug nun diesen Vorgang ohne weiteres auch auf die Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure, nahm also an, dass das Phoron durch letztere in Mesityloxyd, dieses in Aceton und letzteres direkt oder durch bis jetzt noch nicht gefasste Uebergangsglieder (vielleicht Methylacetylen) in Mesitylen übergehe.

Bei dieser Betrachtungsweise ist man ohne Zweifel berechtigt, die Uebertragung der Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf die konzentrierte zunächst in Frage zu stellen und damit zugleich natürlich die daran geknüpften Folgerungen. Hierzu giebt Claisen selbst schon den Anlass, indem er in der citierten Arbeit ausdrücklich erwähnt, dass verdünnte Salzsäure analog wirke wie verdünnte Schwefelsäure. Konzentrierte Salzsäure d. h. Salzsäuregas bildet aber aus Aceton Mesityloxyd und Phoron, während umgekehrt verdünnte Salzsäure letztere wieder in Aceton zurückverwandelt. Es ist deshalb eher wahrscheinlich, dass verdünnte, bezw. konzentrierte Schwefelsäure sich ebenfalls entgegengesetzt verhalten, als dass man mit Claisen eine gleiche Wirkung annimmt; hierdurch würde aber die ganze Claisensche Hypothese fallen.

Da also auch die Untersuchungen Claisen's nicht imstande waren, den Condensationsvorgang klar zu legen, so machte es sich M. Delacre[2]) zur Aufgabe, in die Sache mehr Licht zu bringen und vor allem die Frage

[1]) a. a. O.

[2]) Bull. de l'acad. roy. de Belg. [3] 20,466.

zu beantworten, ob Mesityloxyd und Phoron Zwischenglieder zwischen dem Aceton und Mesitylen seien oder nicht. Er wählte aber als Ausgangsmaterial nicht das Aceton, sondern das Acetophenon, indem die völlige Analogie dieser beiden Ketone wohl erlaubte, von dem einen auch auf das andere zu schliessen, und wobei beim Acetophenon, da es nur eine Methylgruppe und anderseits die stabile Phenylgruppe besitzt, keine Complicationen wie beim Aceton eintreten konnten.

Um die Reaktion besser in der Hand zu haben, benützte er ein Condensationsmittel, welches gestattete, eine Begrenzung der Einwirkung vorher zu bestimmen. Als solches diente ihm das Zinkaethyl.

Vor Delacre hatten zuerst Engler und Heine[1]) Acetophenon mit condensierenden Agentien behandelt, indem sie auf dasselbe Ammoniakgas bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd einwirken liessen. Sie erhielten hierbei Triphenylpyridin und einen Kohlenwasserstoff, den bald darauf Engler und Berthold[2]) durch Sättigen des Acetophenons mit Salzsäure und längeres Stehen in grösserer Menge darstellten; derselbe wurde von ihnen als symm. Triphenylbenzol erkannt.

Delacre behandelte nun zunächst ebenfalls Acetophenon mit Salzsäuregas, indem er es in einer Kältemischung damit sättigte, liess dieses aber nur einen Tag einwirken und fraktionierte dann im Vacuum. Auf diese Weise erhielt er einen dickflüssigen, bei 225° (22 mm Druck) siedenden Körper von der Formel $C_{16}H_{14}O$, welcher also durch Austritt von einem Molekül Wasser aus zwei Molekülen Acetophenon entstanden war, ein Phenylhydrazon und Oxim bildete und Brom addierte, mithin völlig die Eigenschaften eines Analogons des Mesityloxydes zeigte. Delacre schrieb ihm daher

[1]) Ber. 6,638.

[2]) Ber. 7,1123.

die folgende Constitutionsformel zu, welche wohl kaum in Zweifel zu ziehen ist:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C : CH . CO . C_6H_5 .$$

Denselben Körper erhielt er auch bei geeigneter Einwirkung von Zinkaethyl auf Acetophenon. Er nannte ihn Dypnon (von Dis Hypnon, der von Dujardin-Beaumetz[1]) vorgeschlagenen Bezeichnung für Acetophenon.).

Bei dieser Gelegenheit gelang es Delacre auch, einen treffenden Beweis gegen die Claisen'sche Annahme der Bildung von Mesitylen aus Mesityloxyd zu liefern, indem er folgenden Versuch ausführte: Acetophenon wurde in einer Kältemischung mit Salzsäuregas gesättigt und in fest verschlossener Flasche stehen gelassen. Nach etwa einem Tag wurde ein Teil der Reaktionsmasse fraktioniert, und es zeigte sich, dass neben unverändertem Acetophenon nur Dypnon vorhanden war. Der andere Teil wurde erst nach einigen Monaten untersucht, wobei nur noch wenig Dypnon, dagegen eine bedeutende Menge Triphenylbenzol erhalten wurde. Das Dypnon war also verschwunden und in Triphenylbenzol übergegangen. Da nun ein Körper sich unter ganz denselben Bedingungen nicht in einen andern umsetzen (nämlich Acetophenon zu Dypnon) und dann wieder in jenen zurückverwandeln kann, so muss das Triphenylbenzol aus Dypnon ohne Zwischenbildung von Acetophenon entstanden, d. h. das Dypnon selbst ein Uebergangsprodukt zwischen Acetophenon und Triphenylbenzol sein. Gilt dies aber für das Dypnon, so liegt kein Grund vor, dem Mesityloxyd eine andere Rolle als jenem beizulegen.

Wie das Mesityloxyd ohne Gegenwart von Aceton

[1]) Compt. rend. 101,960.

Mesitylen zu bilden imstande ist, so lässt sich auch das Dypnon bei Abwesenheit von Acetophenon in das entsprechende Benzolderivat, das Triphenylbenzol überführen. Bei vorliegender Arbeit wurde letzteres durch eine gewaltsame Reaktion wie später gezeigt werden wird, direkt bewirkt, Delacre konnte aber bei seiner Condensationsmethode den Uebergang allmählich vollziehen. Indem er nämlich das Zinkaethyl vorsichtig einwirken liess, gelang es ihm, eine Anzahl von Zwischengliedern zu isolieren:[1])

Wirkt in aetherischer Lösung auf Dypnon die dreifache Menge Zinkaethyl ein, so bildet sich unter Umlagerung aus zwei Molekülen Dypnon das von ihm benannte Dypnopinakon:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C:CH.CO.C_6H_5 \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C:CH.C(OH).C_6H_5$$

$$= \qquad \begin{matrix} | \\ CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:CH.C(OH).C_6H_5$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:CH.CO.C_6H_5$$

Beim Schmelzen oder Behandeln mit Eisessig geht letzteres durch Wasserabspaltung in α-Dypnopinakolin[2]) über, welches nach Delacre folgende Formel besitzt:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>C:CH.C.C_6H_5$$

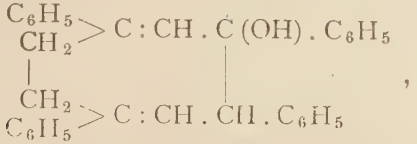
$$\begin{matrix} | \\ CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C:CH.C.C_6H_5 \qquad \begin{matrix} | \\ | \end{matrix}\!\!>O$$

Wird dieses mit der doppelten Menge Zinkaethyl in geeigneter Weise behandelt, so bildet sich unter

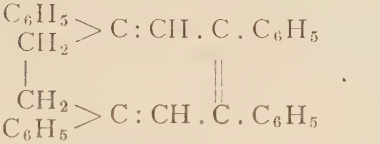
[1]) Bull. de l'acad. roy. de Belg. [3] 22,472.

[2]) Die Bezeichnung „α" bei diesem und den folgenden Körpern rührt daher, dass sich stets mehrere Isomere neben einander bilden, deren Natur noch nicht vollständig aufgeklärt ist.

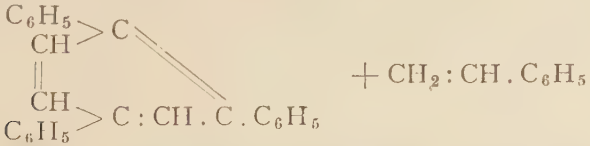
Aethylenentwickelung durch Wasserstoffaufnahme α-Dypnopinalkohol:



woraus durch Wasserabspaltung α-Dypnopinalkolen resultiert:



Beim Erhitzen zerfällt dieser Körper in Phenylaethylen (Styrol) und Triphenylbenzol:



Nach dieser Delacre'schen Entwickelung müsste sich eigentlich das 1-3-4-Triphenylbenzol bilden, während thatsächlich das 1-3-5-Triphenylbenzol entsteht; Delacre nimmt jedoch an, dass wie in vielen andern Fällen, so auch hier, statt des unsymmetrischen Körpers durch Umlagerung der symmetrische sich bilde. Erwähnt sei noch, dass Delacre für das Phoron der Kekulé'schen Formel den Vorzug giebt.

Dafür, dass Dypnon wirklich ein Zwischenprodukt ist, habe ich im Laufe meiner Arbeit Gelegenheit gehabt, noch einen weitern Beweis zu liefern und es soll darüber weiter unten berichtet werden.

Nachdem also auch inbetreff des Mesityloxydes die Frage mit ziemlicher Sicherheit gelöst ist, wäre die-

selbe noch mit Bezug auf das Phoron zu beantworten. Alle Versuche Delacre's, das Acetophenon-phoron zu erhalten blieben erfolglos; ebenso gelang es auch mir nicht, trotz Anwendung verschiedener Condensationsmittel, dieses Phoron darzustellen, und bildet dieser Misserfolg eigentlich einen fünften Beweis für die Claisen'sche Phoronformel, denn nach dieser könnte ein Acetophenonphoron nicht existieren, wohl aber nach der Kekulé'schen Formel. Die in Betracht kommenden Formeln wären nämlich:

Nach Kekulé (möglich)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C : CH . \underset{\displaystyle C_6H_5}{C} : CH . CO . C_6H_5$$

Nach Claisen (unmöglich, weil in einem Benzolkern nie mehrere Wasserstoffatome gleichzeitig durch ein mehrwertiges Element ersetzt werden können)

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C : CH . CO . C_6H_3 : C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix}$$

Indessen ist hierbei noch folgendes zu erwägen: Durch Salzsäure kann das Aceton höchstens bis zum Phoron condensiert werden, während sich beim Acetophenon mit Leichtigkeit Triphenylbenzol bildet. Aus dieser Thatsache könnte man schliessen, dass die Tendenz der Ringbildung zum Triphenylbenzol eine grössere wäre als die zum Mesitylen, derart, dass das Phoron (nach Kekulé) existenzfähig wäre, während sich das Acetophenonphoron sofort nach der Bildung in Triphenylbenzol umsetzt. Sie könnte aber auch noch eine andere, und wie es mir scheint, eher annehmbare Ursache haben, nämlich die, dass sich beim Aceton zunächst Mesityloxyd, und hieraus mit weiterem Aceton Phoron von der Claisen'schen Formel bildet und dieses kann sich, da es bereits die symmetrische Form, also

einen Gleichgewichtszustand angenommen hat ohne ein kräftiges Mittel (wie es die Destillation mit konz. Schwefelsäure bietet) nicht weiter umsetzen.[1]) Das Acetophenon bildet zunächst auch Dypnon, aber dieses geht, da sich ein analoges Phoron nicht (und damit auch kein solcher Haltepunkt) bilden kann, mit weiterem Acetophenon leicht in Triphenylbenzol über.

Neuerdings haben Orndorff und Young[2]) eine Abhandlung veröffentlicht, worin sie unter Zugrundelegung der Claisen'schen Hypothese für die Bildung von Mesitylen aus Aceton mittels Schwefelsäure folgende Entwickelung geben:

Aceton und Schwefelsäure geben zunächst ein Additionsprodukt:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CO + (HO)\,SO_3H = \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > C < \begin{matrix} O\,.\,SO_3H \\ OH \end{matrix} ,$$

welches Wasser verliert unter Bildung von Isopropenylschwefelsäure:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} > C.O.SO_3H\,.$$

Diese zerfällt alsdann in Allylen und Schwefelsäure

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix} > C.O.SO_3H = \begin{matrix} CH_3 \\ CH \end{matrix} > C + H_2SO_4 ,$$

wobei das Allylen sich sofort zu Mesitylen polymerisiert. Diese umständliche Erklärung der Bildung des Allylens ist nur eine theoretische Spekulation, welche ebensogut durch direkte Wasserentziehung aus dem Aceton gegeben werden könnte; eines der erwähnten Zwischenglieder konnte nicht gefasst werden.

[1]) Hierbei muss dann, wie bereits erwähnt, molekulare Umlagerung stattfinden, was den Eintritt der Reaktion bedeutend erschwert.

[2]) Chem. Zeit. Jahrg. 17, Repert. p. 142.

Indessen berechtigt die Thatsache, dass Allylen beim Behandeln mit Schwefelsäure Mesitylen zu bilden imstande ist, doch keineswegs zu der Annahme, dass es intermediär entstehe; wenigstens wird die vorliegende Arbeit zeigen, dass Phenylacetylen kein Zwischenglied vom Acetophenon zum Triphenylbenzol ist, obgleich es ebenfalls zu letzterem polymerisiert werden kann.

Die letzten Resultate der Delacre'schen Untersuchungen (die Isolierung von Zwischenprodukten zwischen Dypnon und Triphenylbenzol) liessen es interessant erscheinen, das Acetophenon noch auf andere Weise zu condensieren und hierzu wurde das Erhitzen unter Druck noch aus einem weiteren Grunde gewählt.

Nachdem Engler durch die Fischthrandruckdestillation [1]) die Hypothese der animalischen Erdölbildung zu einer Theorie erhoben hatte, war es von Interesse, auch einzelne Körper auf ihr Verhalten beim Erhitzen unter Druck zu untersuchen. Phenylessigsäure, welche nach J. und E. Salkowski [2]) ein ständiges Produkt bei der Fäulnis des Eiweisses ist, wurde in der angegebenen Weise von Engler und Löw [3]) behandelt und lieferte dabei unter Kohlendioxydabspaltung Toluol:

$$C_6H_5 . CH_2 . CO_2H = C_6H_5 . CH_3 + CO_2$$

Es ist dies deshalb bemerkenswert, weil dadurch das Vorhandensein von Toluol im Erdöl erklärt und gleichzeitig eine Mitwirkung des Eiweisses bei der Petroleumbildung wahrscheinlich gemacht werden kann.

Die Obigen erhitzten auch einige Ester unter Druck und fanden, dass diese hierbei fast alle dieselbe Spaltung in Olefin und Säure erleiden, welche bei den höheren

[1]) Ber. 21, 1816.

[2]) Daselbst 12, 649.

[3]) Daselbst 26, 1440.

Fettsäureestern schon durch blosse Destillation unter gewöhnlichem oder vermindertem Drucke eintritt.

Für vorliegende Arbeit waren die Versuche am wichtigsten, welche die Einwirkung hoher Temperaturen auf Ketone bezweckten. Engler und Löw erhielten aus Dibenzylketon unter Abspaltung von Kohlenoxyd Toluol:

$$C_6H_5.CH_2.CO.CH_2.C_6H_5 + H_2 = 2\,C_6H_5.CH_3 + CO$$

Der Wasserstoff wird hier wie bei den folgenden Ketonen durch diese selbst geliefert, indem ein Teil derselben vollständig zersetzt wird.

Weitere Versuche hatten Barbier und Roux [1]) angestellt, indem sie die Dämpfe einiger Ketone durch rotglühende Röhren leiteten. So erhielten sie aus Aceton vorwiegend Kohlenoxyd und Methan, aus Acetophenon Kohlenoxyd, Benzol und Methan, aus Benzophenon Kohlenoxyd und Benzol:

$$CH_3.CO.CH_3 + H_2 = CO + 2\,CH_4$$
$$C_6H_5.CO.CH_3 + H_2 = CO + C_6H_6 + CH_4$$
$$C_6H_5.CO.C_6H_5 + H_2 = CO + 2\,C_6H_6$$

Es scheint demnach, dass die Ketone unter dem Einflusse hoher Temperatur, bei teilweiser völliger Zersetzung, unter Wasserstoffaufnahme nach einer allgemeinen Regel in Kohlenoxyd und diejenigen Kohlenwasserstoffe zerfallen, als deren Ketoderivate sie erscheinen. Diese Temperatur liegt indessen bei manchen Ketonen sehr hoch, während sie bei niedriger Temperatur sich in anderer Weise verhalten, wie vorliegende Arbeit für das Acetophenon zeigen wird.

[1]) Compt. rend. 102, 1559.

Experimenteller Teil.

Die Condensation des Acetophenons im Rohr.

Das Acetophenon wurde in Portionen von etwa 20 ccm in zugeschmolzenen Röhren einen Tag lang erhitzt. Bei dieser Art der Condensation verlief die Reaktion unter Bildung von:

1. Dypnon,
2. Triphenylbenzol,
3. Einem bei 109° schmelzenden Körper,
4. Wasser,
5. Benzoësaurem Natron,
6. Gasen.

Um die Mengenverhältnisse dieser Körper bei verschiedenen Temperaturen, namentlich aber die für die Ausbeute an dem bei 109° schmelzenden Körper günstigste Temperatur zu ermitteln, wurde das Acetophenon der Reihe nach auf 290°, 310°, 330°, 350° und 370° erhitzt. Bevor ich jedoch auf die Anführung der hierbei gewonnenen Resultate eingehe, möchte ich die allgemeine Behandlung der erhaltenen Reaktionsmassen beschreiben.

Nachdem die abgespaltenen Gase in einem Gasometer aufgefangen waren, wurde der Röhreninhalt, der

sich je nach der Höhe der Temperatur als bräunliche Flüssigkeit bis dunkelbraune, zähflüssige zum Teil feste Masse mit einer grösseren oder kleineren Menge abgespaltenen Wassers darbot, mittels Aether aus den Röhren herausgespült und im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt, wodurch man demselben einen nach dem Verdampfen des Wassers als festen Rückstand hinterbleibenden Körper entziehen konnte, der als benzoësaures Natron erkannt wurde.

Als Bildungsweise dieses benzoësauren Natrons muss angenommen werden, dass Natron aus dem Glase der Röhren auf Acetophenon einwirkte. Aus dem Acetophenon spaltete sich zunächst Wasser durch Condensation ab und dieses wirkte zersetzend auf das Natronglas ein, wie der stark angegriffene Zustand der Röhren bewies. Was die Art dieser Zersetzung betrifft, so möchte ich hierbei auf die Untersuchungen Daubrée's[1]) hinweisen, welcher aus geologischen Gründen ausser einigen natürlichen Silicatgesteinen auch Glas der Einwirkung überhitzten Wassers aussetzte. Das Glas ging hierbei unter beträchtlicher Anschwellung, durch Abscheidung von Kieselsäure (in der Form von Quarz), kieselsaurem Natron und Aetznatron in einen zeolithartigen Körper von den Eigenschaften des Pectoliths über. Das bei dieser Reaktion sich abscheidende Aetznatron ist es dann, welches auf das Acetophenon unter Bildung von benzoësaurem Natron einwirkt:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + Na\,OH = C_6H_5 . CO . ONa + CH_4 .$$

Dass es lediglich Aetznatron war, welches die Benzoësäure gebildet hatte und nicht etwa schon Wasser, bewies der Umstand, dass sich in der Reaktionsmasse keine freie Benzoësäure vorfand, wie durch Ausschütteln mit Natronlauge festgestellt wurde. Beim Erhitzen von

[1]) Bull. de la soc. géol. de France [2] 15,97.

Acetophenon mit Aetznatron auf 300° lieferte es unter Abspaltung von Methan (Gase = 70% Methan und 30% Wasserstoff) der Hauptsache nach (65%) benzoësaures Natron, neben namentlich harzartigen Körpern.

Das aus der Reaktionsmasse durch Ausschütteln mit Wasser gewonnene benzoësaure Natron wurde durch Salzsäure zersetzt und die abgeschiedene Benzoësäure aus heissem Wasser umkrystallisiert. Sie zeigte alsdann den richtigen Schmelzpunkt 121° und ergab bei der Verbrennung folgendes Resultat:

0,1747 g Substanz lieferten 0,4404 g Kohlensäure und 0,0766 g Wasser, entsprechend 0,1201 g C und 0,0085 g H:

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_6O_2$
% C	68,75	68,85
% H	4,87	4,92

Nach dem Entfernen des benzoësauren Natrons, Trocknen über Chlorcalcium und Abtreiben des Aethers wurde zunächst unter gewöhnlichem Drucke das unveränderte Acetophenon abdestilliert, und dann die Fraktionierung im Vacuum bei 40 mm Druck fortgesetzt, wobei das Thermometer rasch auf 200° stieg. Von da ab ging, mit der Hauptmenge bei ca 250°, bis 270° eine dicke Flüssigkeit über, die in der Vorlage bald zu einer krystallinischen Masse erstarrte. Dieselbe wird am besten in der Kälte abgesaugt und es gelingt dann, eine dicke braune Flüssigkeit von einem festen Körper zu trennen. Letzterer wird, auf einen Thonteller gestrichen, bald schneeweiss (namentlich wenn man ihn nicht zu stark abgesaugt hat) und zeigt nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt 109°, den er bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr verändert. Mit einem bereits bekannten Körper liess er sich nicht identificieren und wird auf denselben später näher eingegangen werden.

Die oben erwähnte braune Flüssigkeit ist, wie weiter unten gezeigt werden wird, das zuerst von Delacre mittels Zinkaethyl oder Salzsäure dargestellte Dypnon

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > C : CH . CO . C_6H_5 .$$

Von 270° an stieg das Thermometer rasch auf 320° und es ging dann eine braune, zähflüssige und in der Vorlage sogleich erstarrende Masse über, welche grösstenteils aus Triphenylbenzol bestand, gemischt mit harzartigen Körpern. Letztere konnten durch Waschen mit kaltem Aether entfernt und das Triphenylbenzol durch Lösen in Benzol und Ausfällen mit Alkohol oder Aether gereinigt werden. Aus einer Mischung von Benzol und Alkohol krystallisierte es in schönen rhombischen Prismen und zeigte den verlangten Schmelzpunkt 170°. Die Elementaranalyse ergab:

0,1934 g Substanz lieferten 0,6664 g Kohlensäure und 0,1032 g Wasser, entsprechend 0,1818 g C und 0,0115 g H

	Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{18}$
% C	94,00	94,12
% H	5,95	5,88

Der nunmehr noch im Kolben bleibende Rückstand ist ein Gemisch von Harzen mit wenig Triphenylbenzol, aus welchem kein einheitlicher Körper isoliert werden konnte. Bei keinem der angewendeten Temperaturgrade wurde ein phoronartiger Körper noch auch die geringste Spur Phenylacetylen erhalten.

In den folgenden Versuchen sind alle Angaben über Mengenverhältnisse, wofern nicht etwas anderes bemerkt ist, nur auf den durch die Reaktion umgesetzten Teil des Acetophenons bezogen. Die Dauer des Erhitzens betrug jeweils 10 Stunden.

1. Auf 290°. Der Röhreninhalt war noch völlig flüssig, leicht gebräunt und mit einer kleinen Menge

Wassertröpfchen untermischt. Die Röhren waren nicht sichtbar angegriffen und demgemäss auch nur Spuren benzoësauren Natrons gebildet; Gas war keines abgespalten. Zurückgewonnen wurden 75% des angewandten Acetophenons. Die Fraktion bis 270° (bei 40 mm Druck), welche in einer Ausbeute von 80% erhalten wurde, stellte eine hellbraune Flüssigkeit dar. Dieselbe wurde selbst bei sehr starkem Abkühlen nicht fest und schied auch nichts ab, doch wurde die Anwesenheit des bei 109° schmelzenden Körpers durch die blaue Fluorescenz konstatiert, welche die Fraktion beim Lösen in konz. Schwefelsäure zeigte. Durch nochmalige Fraktionierung wurde sie von Acetophenon und Triphenylbenzol befreit und als hellgelbe dicke Flüssigkeit erhalten. Von dem nun noch beigemengten fluorescierenden Körper trennt man das reine Dypnon durch fraktionierte Fällung seiner Lösung in absolutem Alkohol mit Wasser, wobei das reinste Dypnon zuerst ausfällt. Seine Identität mit dem von Delacre erhaltenen Dypnon wurde durch die Verbrennung, das Phenylhydrazon und das Oxim erwiesen:

0,1770 g Substanz lieferten 0,5603 g Kohlensäure und 0,1020 g Wasser, entsprechend 0,1528 g C und 0,0113 g H:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{14}O$
% C	86,33	86,49
% H	6,38	6,31

Das Phenylhydrazon und Oxim wurden nach Delacre [1]) dargestellt und zeigten die verlangten Schmelzpunkte 176° bezw. 65°, ersteres zugleich mit der von Delacre angegebenen Eigentümlichkeit, dass seine alkoholische Lösung schön blau fluoresciert.

[1]) a. a. O.

Neben dem Dypnon hatten sich bei 290° nur wenig Triphenylbenzol (7 %) und Harze (2 %) gebildet.

Da sich also das Acetophenon schon bei mässigem Erhitzen über den Siedepunkt (200°) condensiert, so war es von Interesse zu untersuchen, ob diese Condensation nicht auch eintritt, wenn man es nur längere Zeit kocht. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe 14 Tage lang im Sieden erhalten und lieferte bei der Fraktionierung folgendes Resultat (auf angewandtes Acetophenon berechnet):

Unverändertes Acetophenon — 20 %
Dypnon — 20 %
Triphenylbenzol — 44 %
Rückstand — 7 %

Das auf diese Weise erhaltene Dypnon zeigte mit konz. Schwefelsäure die intensiv blaue Fluorescenz und schied bei starkem Abkühlen eine kleine Menge des fluorescierenden Körpers ab.

2. Auf 310°. Wurde Acetophenon 20° höher als im vorigen Falle erhitzt, so zeigte sich demgegenüber eine erhebliche Verschiedenheit. Der Röhreninhalt war bedeutend dicker, die abgespaltene Wassermenge grösser und in den erkalteten Röhren befand sich ein geringer Druck. 100 g Acetophenon hatten 300 ccm Gas abgespalten, welche bestanden aus:

18,1 % = 54 ccm CO_2
74,6 % = 224 ccm CO
1,2 % = 4 ccm H
6,1 % = 18 ccm CH_4

Bei dieser und den folgenden Gasanalysen, welche in Bunte'schen Büretten ausgeführt wurden, ist der Stickstoffgehalt abgezogen und die Angabe in Cubikcentimetern bezeichnet die absolute Menge der aus 100 g umgesetzten Acetophenons gebildeten Gase.

Die Röhren waren schwach angegriffen worden und es fanden sich 1,5 % benzoësaures Natron vor.

Bei der Destillation der Reaktionsmasse wurden 54 % des angewandten Acetophenons wieder zurückgewonnen.

Die Fraktion bis 270° bei 40 mm Druck betrug 65 %, wurde in der Vorlage sofort fest und lieferte nach dem Absaugen und Aufstreichen auf Thonteller etwa 12 % des bei 109° schmelzenden Körpers.

Fernerhin wurden noch 18% Triphenylbenzol erhalten.

3. Auf 330°. Röhreninhalt zähflüssig, zum Teil fest. Gasabspaltung = 850 ccm; deren Analyse ergab:

13,1 % = 111 ccm CO_2
80,3 % = 683 ccm CO
1,1 % = 9 ccm H
5,5 % = 47 ccm CH_4

Die Röhren waren ziemlich stark angegriffen: 4 % benzoësaures Natron. Vom angewandten Acetophenon wurden 32 % zurückerhalten.

Die Fraktion bis 270° (40 mm) betrug 39 % und lieferte 8 % des fluorescierenden Körpers.

Triphenylbenzol = 37 %.

4. Auf 350°. Abgespalten waren 1250 ccm Gas:

16,1 % = 200 ccm CO_2
71,1 % = 890 ccm CO
1,5 % = 20 ccm H
11,3 % = 140 ccm CH_4

Benzoësaures Natron 4,6 %.

Wiedergewonnen wurden 29 % des angewandten Acetophenons. Fraktion bis 270° (40 mm) = 33 % mit 6 % des fluorescierenden Körpers.

Triphenylbenzol = 42 %.

5. Auf 370°. Fast der ganze Röhreninhalt war fest; die Gasbildung betrug 2450 ccm, bestehend aus:

18,9 % = 465 ccm CO_2
69,8 % = 1700 ccm CO
1,0 % = 25 ccm H
10,3 % = 260 ccm CH_4

Benzoësaures Natron = 5,5 %.

Zurückerhaltenes Acetophenon = 22 %. Die Fraktion bis 270° (40 mm) war der in 1. erhaltenen vollkommen analog; sie enthielt, wie jene nur wenig des fluorescierenden Körpers, der sich auch in der Kälte nicht abschied. Ausbeute = 18 %.

An Triphenylbenzol wurden 46 % erhalten.

Eine Zusammenstellung der auf diese Weise erhaltenen Daten ergiebt folgendes:

1. Mit zunehmender Temperatur nimmt bei gleicher Erhitzungsdauer auch die Menge des veränderten Acetophenons zu.

2. Je höher die Temperatur, desto grösser die Menge der abgespaltenen Gase. Dieselben bestehen aus Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan; Kohlenoxyd in besonders reichlicher Menge. Namentlich das Methan nimmt mit erhöhter Temperatur stark zu, in weit grösserem Masse als das benzoësaure Natron und diese Zunahme hat ihre Ursache wahrscheinlich darin, dass mit der höher werdenden Temperatur die beim Dibenzylketon fast ausschliesslich und beim Acetophenon in der Rotglühhitze eintretende Spaltung in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffe immer mehr zunimmt (siehe Einleitung):

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + H_2 = C_6H_6 + CO + CH_4$$

Das Benzol konnte wegen der geringen Menge desselben (welche vom Aether leicht mitgerissen wird) nicht nachgewiesen werden.

3. Benzoësaures Natron bildet sich in um so grösserer Menge, je stärker die Röhren angegriffen werden.

4. Dypnon nimmt mit steigender Temperatur ab, indem es in Triphenylbenzol und zum Teil auch in den fluorescierenden Körper übergeht (siehe unten).

5. Das Vorhandensein des bei 109° schmelzenden Körpers ist an die Temperaturgrenzen von 310° bis 350° gebunden. Oberhalb oder unterhalb dieser Grenzen bildet er sich nur in minimaler Menge. Auf denselben wird im nächsten Abschnitte näher eingegangen werden.

6. Die Bildung von Triphenylbenzol nimmt mit erhöhter Temperatur zu, desgleichen auch bei langer Dauer des Erhitzens.

7. Mit der Temperatur findet auch eine zunehmende Verharzung statt.

Obgleich Delacre mit dem in der Einleitung citierten Versuche überzeugend dargethan hat, dass das Dypnon Zwischenprodukt ist bei der Bildung von Triphenylbenzol aus Acetophenon, so möchte ich dennoch einen zweiten Versuch hier wiedergeben, den ich im Laufe meiner Arbeit ausgeführt habe und der geeignet ist, jenen Delacre'schen zu unterstützen.

In vier mit Kohlensäure gefüllten Röhren wurden fünf Stunden auf 350° erhitzt:

1. 20 g Acetophenon,
2. 20 g Dypnon,
3. 20 g Dypnon und 5 g Wasser,
4. 20 g Dypnon und 12 g Acetophenon.

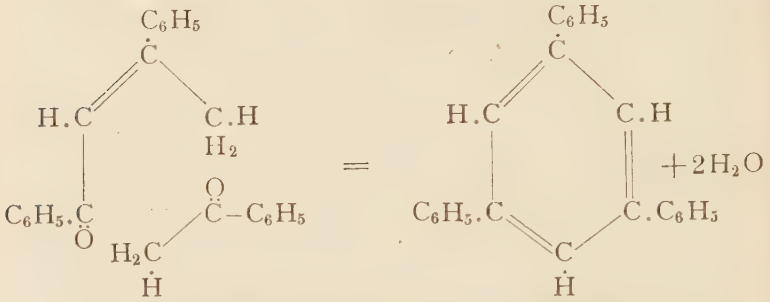
Die Röhren lagen alle zu gleicher Zeit in demselben Schiessofen, so dass sie sich unter völlig gleichen Bedingungen befanden. Alsdann wurde der Inhalt vollständig mit Aether herausgespült und bei der Destillation die Fraktion 300—340° bei 40 mm Druck für sich

aufgefangen und gewogen. Dieselbe bestand, wie schon früher dargelegt, fast ausschliesslich aus Triphenylbenzol, so dass sie also ein direktes Mass für die Menge des gebildeten Triphenylbenzols abgeben konnte. Auf diese Weise wurde in den vier Röhren erhalten:

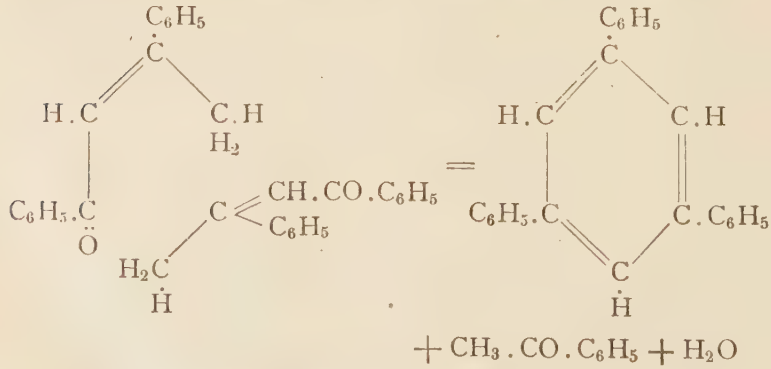
1. Acetophenon allein	= 2,9 g	Triphenylbenzol,
2. Dypnon allein	= 1,1 g	„
3. Dypnon mit Wasser	= 1,2 g	„
4. Dypnon mit Acetophenon	= 10,6 g	„

Zieht man bei 4. diejenige Menge Triphenylbenzol ab, welches das Acetophenon für sich allein erhitzt analog 1. gebildet hätte (also den angewandten 12 g Acetophenon entsprechend 1,7 g), so bleiben für das Dypnon noch 8,9 g Triphenylbenzol übrig, welches es bei Gegenwart von Acetophenon gebildet hatte, während es für sich allein erhitzt nur 1,2 g desselben lieferte. Würde sich deshalb das Dypnon, analog wie Claisen für das Mesityloxyd annimmt, zunächst unter Wasseraufnahme in zwei Moleküle Acetophenon spalten (die Bedingungen waren in Rohr 3 gegeben), so wäre nicht ersichtlich, warum diese Wasseraufnahme bei Gegenwart von Acetophenon leichter vor sich gehen sollte als ohne dieselbe, wobei ausserdem in Rohr 4 zunächst gar kein Wasser vorhanden war. Wenn sie jedoch trotzdem eingetreten wäre, so müsste sich im Rohr 1 mehr Triphenylbenzol gebildet haben als in Rohr 4, da ja in ersterem das Acetophenon von vorn herein nur als solches vorhanden war und sich nicht wie in 4 erst bilden musste. Es fand sich aber im Gegenteil in 4 bedeutend mehr vor und somit ist eine intermediäre Rückbildung von Acetophenon aus Dypnon völlig ausgeschlossen. Dazu kommt noch die Beobachtung, dass Chlorwasserstoff, selbst nach monatelangem Stehen des in einer Kältemischung damit gesättigten Dypnons, letzteres

nicht in Triphenylbenzol überzuführen vermag, auch bei Gegenwart von etwas Wasser, während dies bei Anwesenheit von Acetophenon sehr leicht geschieht:



Was nun die Bildung von Triphenylbenzol aus Dypnon allein betrifft, so findet sie nur in geringem Masse statt und ist es hierbei gleichgiltig, ob Wasser zugegen ist oder nicht: in einer vorhergegangenen Wasseraufnahme und Spaltung zu zwei Molekülen Acetophenon hat sie daher ihren Grund nicht. Sie kann somit nur dadurch stattfinden, dass ein Molekül Dypnon an der Stelle der doppelten Bindung gesprengt wird unter Abspaltung von Acetophenon, welches dann auf ein drittes Molekül Dypnon wie oben einwirkt:



Auf dieselbe Weise wäre auch die Entstehung von Mesitylen aus Mesityloxyd zu erklären.

Untersuchung des bei 109° schmelzenden Körpers.

Der Kürze wegen soll derselbe vorläufig mit „Körper α“ bezeichnet werden.

Er wird, wie bereits erwähnt, dargestellt, indem man Acetophenon 6 bis 8 Stunden (längeres Erhitzen verschlechtert die Ausbeute) im zugeschmolzenen Rohr auf 310° erhitzt, und bei der Destillation der Reaktionsmasse unter 40 mm Druck in der Fraktion 200 bis 270° erhalten. Aus dieser isoliert man ihn durch Abkühlen und Absaugen in der Kälte, Aufstreichen auf einen Thonteller und Umkrystallisieren aus heissem Alkohol in reiner Form. Hierbei geht ein Teil des Körpers durch eine später zu erwähnende Umsetzung verloren, weshalb man ein öfteres Umkrystallisieren möglichst vermeiden muss.

Aus heissen, nicht zu konzentrierten alkoholischen Lösungen scheidet er sich in Form farbloser rhombischer Blätter ab, die den Schmelzpunkt 109° zeigen.

Der trockene Körper bildet eine weisse Masse von schwach blauer, an das Anthracen erinnernder Fluorescenz. Er löst sich sehr leicht in Aether, Benzol und Ligroin, desgleichen auch in Eisessig wie überhaupt in fast allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser. In heissem Alkohol ist er leicht löslich, in kaltem

1,28: 100, daher dieses Mittel vorzüglich zum Reinigen des Körpers geeignet ist.

Alle Lösungen des Körpers α, namentlich die konzentrierten, zeigen eine blaue Fluorescenz, welche besonders intensiv bei der Lösung in konzentrierter Schwefelsäure hervortritt.[1]) Bei letzterer ist die Fluorescenz noch bis zur Verdünnung 1: 40.000.000 wahrnehmbar.[2])

Lässt man die Lösungen des Körpers α, zumal die ätherische, stehen, so beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung eines festen Körpers, der weiter unten genauer beschrieben werden soll. Erwähnt sei hier nur, dass er in Aether vollständig unlöslich ist. Der-

---

[1]) Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure, welche schwach rötlich gefärbt erscheint, wurde spektroskopisch untersucht und zwar eine solche 1 : 100 000.

α. Absorptionsspektrum.

Die Zahlenangaben bedeuten Wellenlängen in Milliontel Millimetern:

Schichtdicke = 30 mm.

Bis 593 hell (Rot und Orange).
593—573 schwach verdunkelt (erste Hälfte Gelb).
573—520 dunkler Streifen (Mitte Gelb bis Mitte Grün), dessen dunkelste Stelle zwischen 559 und 545.
520—460 schwach verdunkelt (Mitte Grün bis Mitte Blau).
460—432 hell (Blau).
Von da ab dunkel.

Schichtdicke = 80 mm.

Bis 608 hell (Rot).
608—593 schwach verdunkelt (Orange).
593—460 dunkel (bis Mitte Blau).
460—432 schwach verdunkelt (Blau). Dann dunkel.

β. Fluorescenzspektrum.

Ein solches konnte nicht erhalten werden; es bildete vielmehr ein kontinuierliches Spektrum, in welchem nur die Farben von Blau und Indigo heller als die Umgebung hervortraten.

[2]) Bei Fluorescein, welches damit verglichen wurde, in ammoniakalischer Lösung bis 1 : 70.000.000.

selbe bildet sich jedoch, wenngleich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam, auch beim Aufbewahren des festen Körpers und hatte man vor allem bei der Analyse desselben darauf Rücksicht zu nehmen. Zu diesem Zwecke wurde der Körper α in trockenem Aether gelöst, die Lösung filtriert, und der Aether möglichst rasch unter der Luftpumpe (ohne Anwendung von Wärme) verdampft. Auf diese Weise erhielt man den Körper α in Form eines weichen Krystallmehles, das sich nach einem bis zwei Tagen noch vollständig in Aether löste.

Elementaranalysen:

I. 0,2047 g Substanz gaben 0,6574 g Kohlensäure und 0,1058 g Wasser, entsprechend 0,1793 g C und 0,0118 g H.

II. 0,1914 g Substanz gaben 0,6152 g Kohlensäure und 0,0959 g Wasser, entsprechend 0,1678 g C und 0,0107 g H.

III. 0,1862 g Substanz gaben 0,5938 g Kohlensäure und 0,0920 g Wasser, entsprechend 0,1619 g C und 0,0102 g H

IV. 0,1979 g Substanz gaben 0,6329 g Kohlensäure und 0,0988 g Wasser, entsprechend 0,1726 g C und 0,0110 g H.

V. 0,1733 g Substanz gaben 0,5554 g Kohlensäure und 0,0892 g Wasser, entsprechend 0,1515 g C und 0,0099 g H.

VI. 0,1594 g Substanz gaben 0,5094 g Kohlensäure und 0,0814 g Wasser, entsprechend 0,1389 g C und 0,0090 g H.

Oder in Prozenten:

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
% C	87,59	87,66	86,95	87,22	87,42	87,14
% H	5,76	5,59	5,48	5,56	5,71	5,65

	Mittel:	Berechnet für $C_{16}H_{12}O$	$C_{16}H_{14}O$
% C	87,33	87,27	86,49
% H	5,62	5,45	6,31

Aus diesen Analysen folgt daher für den Körper α ein empirisches Verhältnis $C_{16}H_{12}O$, welches aus Acetophenon entsteht, wenn aus zwei Molekülen desselben ein Molekül Wasser und ein Molekül Wasserstoff austritt:

$$2\,C_8H_8O - H_2O - H_2 = C_{16}H_{12}O.$$

Es müsste also eine ziemliche Menge Wasserstoff in den Röhren enthalten sein, auf 10 g Körper α etwa ein Liter, während sich thatsächlich nun ca. 3 ccm vorfanden. Dieser Wasserstoff wurde nun dazu verwandt, einen Teil des Acetophenons zu Aethylbenzol zu reducieren oder richtiger ausgedrückt, ein Teil des Acetophenons wirkte als Oxydationsmittel:

$$C_6H_5 . CO . CH_3 + 4\,H = C_6H_5 . CH_2 . CH_3 + H_2O$$

In der That konnte aus den auf 310° erhitzten Röhren eine kleine Menge Aethylbenzol isoliert werden, welche bei der Verbrennung folgendes Resultat lieferte:

0,2928 g Substanz gaben 0,9695 g Kohlensäure und 0,2464 g Wasser entsprechend 0,2644 g C und 0,0274 g H:

	Gefunden:	Berechnet für C_8H_{10}
% C	90,30	90,57
% H	9,36	9,43

Die empirische Bildungsformel des Körpers α ist somit:

$$5\,C_8H_8O = 2\,C_{16}H_{12}O + C_8H_{10} + 3\,H_2O$$

Es war nunmehr die nächste Aufgabe, auch das Molekulargewicht desselben zu ermitteln. Diese Bestimmung wurde, da der Körper nicht ganz unzersetzt siedet, nach der Raoult'schen Gefriermethode ausgeführt und zwar in dem Apparat von Auwers. Als Lösungs-

mittel kamen Benzol, Eisessig und Phenol in Anwendung und es bedeutet in den folgenden Angaben:

E = Erstarrungspunkt der Lösungen.
C = Beobachtete Depression.
A = Depressionskoëfficient.
T = Konstante des Lösungsmittels.
M = Gefundenes Molekulargewicht.

1. In Benzol:

Erstarrungspunkt des Benzols = 3,81°. Angewandt 32,05 g Benzol.

1. Versuch: eingetragen 0,4374 g Substanz.

E	C	A	T	M
3,49	0,32	0,235	50	213
3,48	0,33	0,242		207
3,48	0,33	0,242		207

2. Versuch: eingetragen 0,7009 g Substanz.

3,30	0,51	0,233	50	215
3,30	0,51	0,233		215
3,30	0,51	0,233		215

Im Mittel M = 212.

2. In Eisessig:

Erstarrungspunkt des Eisessigs = 15,94°. Angewandt 44,40 g Eisessig.

1. Versuch: eingetragen 0,4452 g Substanz.

E	C	A	T	M
15,73	0,21	0,209	39	187
15,73	0,21	0,209		187
15,73	0,21	0,209		187

2. Versuch: eingetragen 0,6220 g Substanz.

15,65	0,29	0,207	39	188
15,64	0,30	0,214		182
15,64	0,30	0,214		182

Im Mittel M = 186.

3. In Phenol.

Erstarrungspunkt des Phenols = 39,31°. Angewandt 47,05 g Phenol.

1. Versuch: eingetragen 0,3716 g Substanz.

E	C	A	T	M
39,00	0,31	0,392	76	194
39,00	0,31	0,392		194
38,99	0,32	0,405		188

2. Versuch: eingetragen 0,5568 g Substanz.

38,85	0,46	0,389	76	195
38,85	0,46	0,389		195
38,85	0,46	0,389		195

Im Mittel M = 194.

Aus all diesen Bestimmungen folgt im Durchschnitt für das Molekulargewicht die Zahl 197, und da das aus den Verbrennungen sich ergebende empirische Verhältnis $C_{16}H_{12}O$ ein Molekulargewicht gleich 220 verlangt, so ist dieses einfachste Atomverhältnis gleichzeitig die empirische Formel des Körpers α.

Um aus derselben die Constitutionsformel des Körpers α abzuleiten, war es vor allem notwendig, über die Natur des im Molekül enthaltenen Sauerstoffatoms Aufschluss zu erhalten. Dasselbe konnte dreierlei Art sein, nämlich:

1. Ketonsauerstoff,
2. Hydroxylsauerstoff und
3. Beiderseitig an Kohlenstoff gebundener Sauerstoff.

Da der Sauerstoff im Acetophenon in einer Ketongruppe enthalten ist, so musste die nächste Annahme die sein, dass er auch im Körper α noch in gleicher Eigenschaft vorhanden wäre. Dieser musste dann aber ein Phenylhydrazon und Oxim geben.

Zunächst wurde versucht das Phenylhydrazon darzustellen, was auf verschiedene Weise geschah: Man liess das Phenylhydrazin direkt auf den Körper α einwirken oder auf die Lösung desselben in Eisessig oder absolutem Alkohol, und zwar durch längeres Stehen in der Kälte, Erhitzen im Wasserbade und im zugeschmolzenen Rohr im Schiessofen. Auch das Verfahren von E. Fischer[1]) wurde angewandt, wonach die Phenylhydrazinlösung (dargestellt durch Auflösen von 1 Teil salzsaurem Phenylhydrazin und 1 ½ Teilen Natriumacetat in 8 Teilen Wasser) zu der alkoholischen Lösung des Körpers gesetzt und einige Zeit gekocht wurde.

Auch die Darstellung eines Oxims wurde wiederholt versucht in neutraler und alkalischer (nach Auwers) Lösung.

Bei allen Versuchen trat jedoch keine Reaktion ein; weder ein Hydrazon noch Oxim wurde erhalten, indem stets der unveränderte Körper wieder resultierte. Da aber bisher noch kein einziger Fall beobachtet worden ist, dass ein Keton kein Phenylhydrazon oder Oxim gegeben hätte, so muss man annehmen, dass der Sauerstoff des Körpers α einer Ketongruppe nicht angehört.

Es wäre nunmehr die zweite Frage zu beantworten, ob der Sauerstoff in einer Hydroxylgruppe enthalten sei. In diesem Falle müsste der Körper α z. B. eine Benzoylverbindung geben und falls er Phenolcharakter besässe, auch ein Alkalisalz. Das letztere findet jedoch nicht statt und auch die Versuche, ein Benzoylderivat darzustellen, führten zu keinem Resultat, trotz mehrfacher Modificierung.

Nach all diesen Misserfolgen muss daher der Schluss gezogen werden, dass der im Körper α vorhandene

[1]) Ber. 17,572.

Sauerstoff weder einer Keton- noch einer Hydroxylgruppe angehöre; es bleibt somit nur noch der Fall übrig, dass er beiderseits an Kohlenstoff gebunden ist, der Körper α also die Gruppe $-C-O-C-$ enthält.

Von Wichtigkeit zur Erkennung der Constitution des Körpers α war folgendes: Ist die Bildung desselben von einer Abspaltung von Wasserstoff oder vielmehr von einer Oxydation abhängig, so war zu vermuten, dass, da ja das Acetophenon nur sehr schwer reducierbar ist[1]), man die Ausbeute an Körper α erhöhen könne, wenn man ein Oxydationsmittel zusetzte, welches stärker wirkte als Acetophenon, und als solches schien das Nitrobenzol geeignet. Indessen wurde der erhoffte Erfolg nicht erzielt, indem das Nitrobenzol zu kräftig einwirkte, selbst bei niedrigerer Temperatur als 310°. Da jedoch das Dypnon die Formel $C_{16}H_{14}O$, der Körper α aber $C_{16}H_{12}O$ besitzt, so war es denkbar, dass letzterer sich durch Oxydation des zunächst entstehenden Dypnons bilde. Ganz reines Dypnon (mittelst Salzsäure dargestellt) wurde deshalb für sich allein und mit der berechneten Menge Nitrobenzol einige Stunden auf 250° erhitzt, wobei das Dypnon für sich allein unverändert geblieben war, während das mit Nitrobenzol erhitzte eine beträchtliche Menge an Körper α geliefert hatte. Das Nitrobenzol war dabei fast vollständig verschwunden und in Anilin übergegangen, welches der Reaktionsmasse durch Ausschütteln mit Salzsäure entzogen werden konnte. Das hieraus isolierte freie Anilin zeigte den charakteristischen Geruch desselben sowie alle Anilinreaktionen. Der Vorgang war also folgender:

$$3C_{16}H_{14}O + C_6H_5 . NO_2 = 3C_{16}H_{12}O + C_6H_5NH_2 + 2H_2O$$

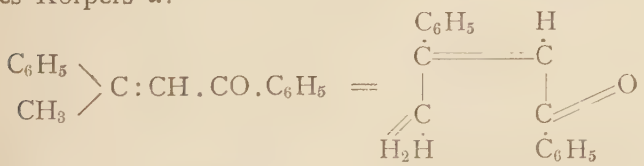
Schon beim ersten und auch bei späteren Versuchen platzte indessen hierbei aus unbekannten Grün-

[1]) C. Gräbe. Ber. 8,1625.

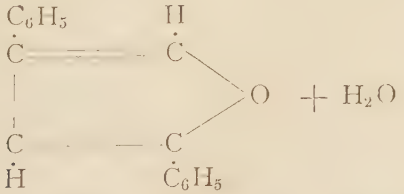
den (nach dem Erkalten war kein grosser Druck in den Röhren) der grösste Teil der Erhitzungsröhren, sodass, wenn auch in den nicht explodierten Röhren die Ausbeute an Körper α eine gute war, dieser Umstand dennoch die Methode nicht geeignet zur Darstellung desselben machte. Versuche, Nitrobenzol lediglich in der Siedehitze auf Dypnon einwirken zu lassen, ergaben kein Resultat.

Wie dem aber auch sei, so ist doch die Thatsache, dass durch Oxydation von Dypnon unter Verlust zweier Wasserstoffatome der Körper α in guter Ausbeute resultiert, von der grössten Bedeutung zur Erkennung der Constitution desselben.

Denn da die Formel des Dypnons genau bekannt ist, da ferner der Körper α die Gruppe ≡ C - O - C ≡ enthält und in den meisten Fällen bei Anwesenheit einer Methylgruppe deren Wasserstoffatome am leichtesten in Reaktion treten, so folgt hieraus die Constitutionsformel des Körpers α:



giebt durch Oxydation:



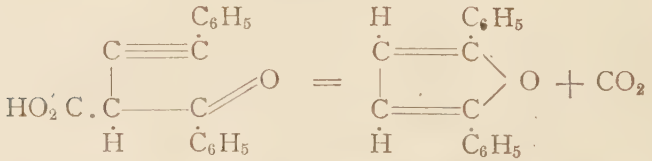
d. h. also, der durch Erhitzen von Acetophenon auf 310° erhaltene, bei 109° schmelzende Körper stellt das 1—3 (α-β') - Diphenylfurfuran dar. Seine Bildung beruht darauf, dass das Acetophenon zunächst unter

Wasseraustritt in Dypnon übergeht, und dass auf letzteres unter geeigneten Bedingungen weiteres Acetophenon nicht unter Bildung von Triphenylbenzol einwirkt, sondern hierbei die Rolle eines Oxydationsmittels spielt (wobei es selbst in Aethylbenzol übergeht), und einen Teil des Dypnons in 1–3–Diphenylfurfuran überführt. Thatsächlich lässt sich die Ausbeute an letzterem Körper vergrössern, wenn man Dypnon mit der nötigen Menge Acetophenon zwei bis drei Stunden auf 310° erhitzt.

Um zu dieser Entstehungsweise des 1–3–Diphenylfurfurans ein Analogon anzuführen, möchte ich die Darstellung des 1–4–Diphenylfurfurans aus Phenylacetylenbenzoylessigsäure,

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C : C \\ C_6H_5 . CO \end{matrix} > CH . CO . OH ,$$

erwähnen. Paal[1]) erhielt aus dieser den ersteren Körper durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 150°, sowie auch mittels Zinkstaub, unter Abspaltung von Kohlensäure:



Auch in diesem Falle geht also der Sauerstoff einer Ketongruppe in solchen der Furangruppe über.

Eine Probe des 1–4–Diphenylfurfurans wurde mir unter freundlicher Vermittelung des Herrn Prof. Friedländer von Herrn Prof. Paal in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt. Der äussere Habitus desselben gleicht dem 1–3–Diphenylfurfuran, doch ist ersteres

[1]) Ber. 21, 3057.

ohne Fluorescenz. Seine Lösung in konzentrierter Schwefelsäure nimmt beim Erwärmen eine blaugrüne Fluorescenz an, die jedoch nur schwach ist. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln zeigen keine Fluorescenz und sind, wie auch der feste Körper, haltbar.

Ein Versuch, das 1–3–Diphenylfurfuran in den entsprechenden Tetrahydrokörper überzuführen, was ein definitiver Beweis für seine Constitution gewesen wäre, hatte keinen Erfolg. Es lag dies offenbar nur an der zu geringen Menge des angewandten Körpers, indem grössere Mengen nur schwierig darstellbar sind. Denn da die Reduktion nach Kapf und Paal[1]) mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung vorgenommen werden musste, so ging dabei ein Teil des Diphenylfurfurans in den unlöslichen Körper über, und der übrige Teil bildete nach der Reduktion eine schmierige Masse, aus welcher nichts zu isolieren war.

Was nun die leichte Zersetzlichkeit des 1–3–Diphenylfurfurans betrifft, so scheint es, dass die 1–3–Furfuranderivate nicht so beständig sind als die 1–4–Derivate. Wenigstens konnte Feist[2]) aus der 1–3–Dimethylfurfuran-carbonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure nicht zum 1–3–Dimethylfurfuran gelangen, da bei dieser Operation Zersetzung eintrat, während die übrigen Furfurancarbonsäuren leicht Kohlensäure abgeben unter Bildung der zu Grunde liegenden Furfurankörper.

[1]) Ber. 21,3057.
[2]) Daselbst 26,756.

Der unlösliche Körper.

Wie oben erwähnt, scheiden die Lösungen des 1–3–Diphenylfurfurans beim Stehen einen festen unlöslichen Körper ab; doch ist die Umsetzung selbst nach sehr langer Zeit keine vollständige. Die Umwandlung findet in verdünnten Lösungen schwieriger statt als in konzentrierteren und wiederum am leichtesten in ätherischer Lösung; Erwärmen beschleunigt dieselbe. Beim Aufbewahren des festen Diphenylfurfurans, auch in geschlossenem Gefäss, vollzieht sich die Umsetzung ebenfalls, wenn auch äusserst langsam, rasch dagegen beim Erhitzen des Körpers auf etwa 80°, doch konnte die Reaktion durch Wägung nicht verfolgt werden, da die verschiedenen Versuche zu ganz verschiedenen Resultaten führten.

Es wurde alsdann versucht, den Umsetzungsvorgang in ätherischer Lösung klar zu legen, indem gewogene Mengen des Diphenylfurfurans in ätherischer Lösung längere Zeit stehen gelassen wurden, dann der gebildete unlösliche Körper auf einem gewogenen Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Aether gewogen wurde, desgleichen der unveränderte Körper nach dem Verdampfen des Aethers. Aber auch hier wurden verschiedene Ergebnisse erhalten.

Beim Stehen der Lösungen des Diphenylfurfurans zeigte sich, dass mit der Zunahme des unlöslichen

Körpers die anfangs farblosen Lösungen immer gelber wurden, eine Erscheinung, die auch beim Erhitzen des trockenen Körpers eintrat und ihre Ursache in der Bildung gelber, schmieriger Produkte hatte. Diesem Umstand ist es auch zuzuschreiben, dass die oben erwähnten quantitativen Versuche keinen Erfolg hatten.

Der abgeschiedene Körper ist in fast allen Lösungsmitteln unlöslich oder doch äusserst schwer löslich. So löst er sich in 40.000 Teilen heissem Wasser, 3500 Teilen kochendem Alkohol und etwa der gleichen Menge Benzol; in Aether ist er ganz unlöslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst ihn langsam auf, wobei sie eine tief purpurrote Färbung annimmt; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt der Körper unverändert wieder aus. In Acetophenon löst er sich in der Kälte kaum, auch in der Siedehitze nur wenig, wird er aber längere Zeit damit gekocht, so löst er sich in ziemlich beträchtlicher Menge darin auf und scheidet sich beim Erkalten fast vollständig wieder als feines Krystallpulver ab.

Der Körper ist weder destillierbar noch sublimierbar und schmilzt erst gegen 300° unter teilweiser Zersetzung. Infolge dieser Eigenschaften verbrennt er äusserst schwer und eine Anzahl Elementaranalysen, welche teils im offenen, teils im geschlossenen Rohre ausgeführt wurden, ergaben keine genügend übereinstimmenden Resultate. Brauchbar waren nur die drei folgenden:

I. 0,1196 g Substanz lieferten 0,3580 g Kohlensäure und 0,0568 g Wasser, entsprechend 0,0976 g C und 0,0063 g H.

II. 0,1854 g Substanz lieferten 0,5506 g Kohlensäure und 0,0907 g Wasser, entsprechend 0,1502 g C und 0,0101 g H.

III. 0,1669 g Substanz lieferten 0,4965 g Kohlen-

säure und 0,0775 g Wasser, entsprechend 0,1354 g C und 0,0086 g H.

Oder in Prozenten:

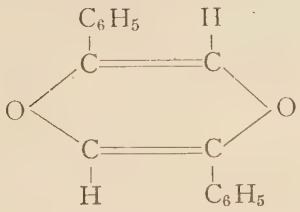
	I.	II.	III.	Mittel
% C	81,61	81,02	81,11	81,25
% H	5,27	5,45	5,16	5,29

Hieraus würde das empirische Verhältnis C_8H_6O folgen, welches 81,36 % C und 5,08 % H verlangt. In Uebereinstimmung mit dem Diphenylfurfuran ist es jedoch sehr wahrscheinlich, dass dem unlöslichen Körper die verdoppelte empirische Formel $C_{16}H_{12}O_2$ zukommt. Eine Molekulargewichtsbestimmung liess sich natürlich, da der Körper nicht flüchtig und unlöslich ist, nicht ausführen.

Vergleicht man die Formel $C_{16}H_{12}O_2$, mit derjenigen des Diphenylfurfurans $C_{16}H_{12}O$, so ergiebt sich, dass die Bildung des unlöslichen Körpers aus letzterem sich durch Aufnahme eines Atomes Sauerstoff bewerkstelligt hat. Dieser Sauerstoff kann in ätherischer Lösung, in welcher der Luftzutritt abgeschlossen war, nur einem zweiten Molekül Diphenylfurfuran entnommen sein, wobei dieses wahrscheinlich in den erwähnten gelben Körper übergeht, über dessen Natur sich keine Versuche anstellen liessen. Allerdings ist es sehr merkwürdig, dass bei der Darstellung des 1-3-Diphenylfurfurans aus Dypnon und Nitrobenzol nicht statt jenes Körpers durch Weiteroxydation der unlösliche Körper sich bildet. Thatsächlich ist letzterer niemals beim Erhitzen des Acetophenons oder Dypnons bemerkt worden. Beim Erhitzen im Rohre für sich allein, mit Wasser oder Acetophenon bleibt der Körper unverändert.

Was nun seine Constitutionsformel anlangt, so ist es aus den vorstehenden Daten kaum möglich, eine

solche aufzustellen; höchstens käme die folgende in Betracht:



,

doch entbehrt dieselbe vorläufig einer sichern Grundlage.

Condensation des Acetophenons durch Chlorzink, alkoholisches Natron und Phosphorpentoxyd.

Um die Einwirkung des Chlorzinks auf Acetophenon zu studieren, wurden sowohl verschiedene Mengenverhältnisse von Acetophenon und Chlorzink als auch verschiedene Temperaturen in Anwendung gebracht. An Reaktionsprodukten wurde dabei erhalten:

1. Benzoësäure,
2. Benzoësaures Zink,
3. Dypnon,
4. Triphenylbenzol,
5. Methan.

Zur Trennung dieser Körper von einander wurde die Reaktionsmasse jeweils mit kaltem Wasser gewaschen, wodurch Chlorzink und benzoësaures Zink in Lösung gingen, aus welcher auf Zusatz von Salzsäure freie Benzoësäure ausfiel. Der in Wasser unlösliche Teil wurde durch Aether in Lösung gebracht und diese wiederholt mit verdünnter Natronlauge behandelt, welche ihr die Benzoësäure entzog und letztere beim Ansäuern mit Salzsäure wieder abschied. Die von der Benzoësäure befreite ätherische Lösung wurde nach dem Verdampfen des Aethers im Vacuum destilliert.

1. Acetophenon mit der 1½fachen Menge Chlorzink 10 Stunden lang auf 160—170° erhitzt, hatte sich zu 80% umgesetzt und zwar in folgender Weise:

2% Benzoësäure als Zinksalz,
30% freie Benzoësäure,
22% Dypnon,
34% Triphenylbenzol.

2. Acetophenon mit der 1½fachen Menge Chlorzink 10 Stunden auf 130—140° erhitzt, lieferte 55% des angewandten Acetophenons wieder zurück; der Rest hatte sich verwandelt zu:

Wenig benzoësaurem Zink,
5% freier Benzoësäure,
52% Dypnon,
31% Triphenylbenzol.

3. Acetophenon mit gleicher Menge Chlorzink 10 Stunden auf 140° erhitzt. Umgesetzt waren 30% des angewandten Acetophenons:

1% freie Benzoësäure (Spuren von Zinksalz),
65% Dypnon,
21% Triphenylbenzol.

4. Nach 36-stündigem Erhitzen von Acetophenon mit der halben Menge Chlorzink hatte sich ersteres zu 31% umgesetzt, wobei sich gebildet hatte:

Wenig freie Benzoësäure,
59% Dypnon,
30% Triphenylbenzol.

Bei allen diesen Versuchen konnte ein neuer Körper nicht erhalten werden, von allem kein Acetophenonphoron (siehe Einleitung); auch von dem 1—3 Diphenylfurfuran war trotz der ausserordentlichen Empfindlichkeit der Schwefelsäurereaktion keine Spur nachzuweisen.

Aus obigen Versuchen ersieht man, dass bei der Condensation des Acetophenons mit Chlorzink vor allem die Temperatur, dann aber auch die relative Menge des angewandten Chlorzinks von wesentlichem Einfluss auf den Verlauf der Reaktion sind; höhere Temperatur und grössere Menge Chlorzink sind zur Erzeugung von Benzoësäure günstig.

Gerade dieses Auftreten von Benzoësäure scheint zunächst unerklärlich, da nicht einzusehen ist, in welcher Weise Chlorzink auf Acetophenon unter Bildung von Benzoësäure oder benzoësaurem Zink einwirken solle. Ein Versuch, aus Acetophenon mittels Zinkoxyd bei 170° benzoësaures Zink darzustellen misslang, auch bei Gegenwart von Wasser im Rohr. Zinkoxychlorid dagegen erzeugte unter Methanabspaltung benzoësaures Zink:

$$2\,C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_3 + 2\,Zn{<}\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} = (C_6H_5\,.\,CO_2)_2\,Zn + Zn\,Cl_2 + 2\,CH_4$$

Man kann deshalb annehmen, dass das in geschmolzenem Chlorzink immer enthaltene basische Zinkchlorid die Ursache der Bildung des benzoësauren Zinks sei. Letzteres bleibt jedoch nur zum geringen Teil unverändert, während die Hauptmenge durch Chlorzink bei Gegenwart von Wasser (dem bei der Condensation gebildeten) in freie Benzoësäure und Zinkoxychlorid gespalten wird:

$$(C_6H_5\,.\,CO_2)_2\,Zn + Zn\,Cl_2 + 2\,H_2O = 2\,C_6H_5\,.\,CO_2H + 2\,Zn{<}\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}$$

Diese Reaktion kann man auch darauf zurückführen, dass aus Chlorzink und Wasser sich Salzsäure abspaltet:

$$Zn\,Cl_2 + H_2O = Zn{<}\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix} + HCl\,,$$

die dann aus dem benzoësauren Zink die Benzoësäure

frei macht. Da sich aber das Zinkoxychlorid immer wieder regeneriert, so genügt eine kleine Menge desselben im angewandten Chlorzink, um grosse Mengen von Acetophenon in Benzoësäure überzuführen.

Wird Acetophenon längere Zeit mit alkoholischem Natron gekocht, so zersetzt es sich fast vollständig. Benzoësäure bildet sich hier sehr wenig (kaum ein halbes Prozent), im Gegensatze zu dem Verhalten des Acetophenons beim Erhitzen im Rohr mit Aetznatron (siehe oben), dagegen 34% Dypnon, während der Rest aus Triphenylbenzol mit viel Harz besteht.

Ein phoronartiger Körper wurde auch hier nicht erhalten.

Mit Phosphorpentoxyd im Rohr erhitzt, geht Acetophenon ausserordentlich leicht in Triphenylbenzol über, ohne dass sich dabei ein Phoron oder Diphenylfurfuran bildet; auch nur wenig Dypnon entsteht.

Polymerisation des Phenylacetylens.

Das zu den Versuchen angewandte Acetenylbenzol wurde aus Styrolbibromid[1]) nach Glaser[2]) durch Erhitzen mit alkoholischem Kali im Rohr gewonnen und stellte eine farblose, sehr charakteristisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 140° dar.

Durch die Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure wird es nicht wie Methyl- und Dimethylacetylen polymerisiert sondern verkohlt, und seine schwefelsaure Lösung scheidet beim Eingiessen in Wasser Acetophenon ab.

Für vorliegende Arbeit waren nun zwei Punkte von Wichtigkeit: ob Phenylacetylen durch Erhitzen im Rohr in Triphenylbenzol übergeht, und ob, wenn dies stattfand, nach dem Erhitzen neben letzterem noch unverändertes Phenylacetylen vorhanden war. Zu diesem Zweck wurde Phenylacetylen in mit Kohlensäure gefüllten Röhren einige Stunden auf 250° erhitzt, eine Temperatur, bei welcher Acetophenon schon zum Teil in Triphenylbenzol übergeht. Der Röhreninhalt hatte sich in eine zähflüssige Masse umgewandelt, zeigte jedoch den Geruch des Acetenylbenzols sehr intensiv. Dieser Geruch überwiegt den des Acetophenons an Stärke be-

[1]) Aus Styrol und Brom in ätherischer Lösung. Zincke, Ann. 216,288

[2]) Ann. 154, 155.

deutend, so dass, falls sich beim Erhitzen des Acetophenons selbst nur geringe Mengen Phenylacetylen gebildet hätten, diese noch an ihrem Geruch zu erkennen gewesen wären, namentlich in dem bei 140° siedenden Teil der Reaktionsmasse.

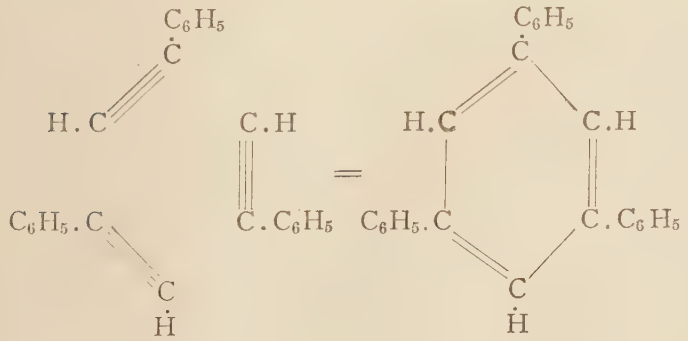
Beim Destillieren des aus dem Phenylacetylen durch Erhitzen erhaltenen Produktes ging zuerst das unveränderte Phenylacetylen über, worauf das Thermometer rasch stieg und schliesslich eine dicke, in der Vorlage erstarrende Flüssigkeit destillierte. Dieselbe wurde nach dem Waschen mit Aether weiss und zeigte nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Benzol den Schmelzpunkt 170°, sowie auch die Krystallformen des Triphenylbenzols.

Elementaranalyse:

0,1112 g Substanz lieferten 0,3936 g Kohlensäure und 0,0605 g Wasser, entsprechend 0,1073 g C und 0,0067 g H; oder in Prozenten:

	Gefunden	Berechnet für $C_{24}H_{18}$
% C	93,96	94,12
% H	5,87	5,88

Das Phenylacetylen polymerisiert sich also unter dem Einflusse der hohen Temperatur und des hohen Druckes zu Triphenylbenzol:



Allein trotz der ziemlich langen Dauer des Erhitzens war noch unverändertes Phenylacetylen vorhanhanden, während sich bei gleicher Behandlung des Acetophenons ebenfalls Triphenylbenzol bildet, jedoch kein Acetenylbenzol. Letzteres ist daher kein Zwischenprodukt bei dem Uebergange vom Acetophenon zum Triphenylbenzol, indem wie oben dargelegt, lediglich das Dypnon diese Zwischenstellung einnimmt.

Reduktion des Dypnons.

Das Dypnon enthält noch eine Ketongruppe, infolgedessen anzunehmen war, dass es sich gegen Reduktionsmittel analog den übrigen Ketonen verhalten würde, also einen entsprechenden sekundären Alkohol, event. auch ein Pinakon bilde; natürlich muss hierbei das Dypnon als ungesättigter Körper noch zwei weitere Wasserstoffatome zur Sättigung aufnehmen. Es wurde auch versucht, die doppelte Bindung aufzuheben, ohne dabei gleichzeitig die Ketongruppe anzugreifen.

Als ein Reduktionsmittel zu letzterem Zwecke ist vielfach Eisenfeile und Eisessig in Anwendung gebracht worden, doch gelang es mir, trotz mehrfacher Versuche nicht, das Hydrodypnon darzustellen.

Erfolgreicher waren die Versuche, welche gleichzeitig die Reduktion der Ketongruppe bezweckten und zwar wurde als Reduktionsmittel hierzu Natriumamalgam benützt: 15 g Dypnon wurden in etwa 300 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung versetzt, welche dann durch Zusatz von Alkohol wieder aufgehoben wurde. Alsdann wurde unter gelindem Erwärmen allmählich 5prozentiges Natriumamalgam zugegeben. Bald nach Beginn des Eintragens fand eine Abscheidung weisser Flocken statt, und sobald sich dieselben nicht mehr vermehrten, wurde

abfiltriert; aus der Lösung liess sich von dem festen Körper nichts mehr gewinnen.

Der durch Filtrieren von der alkoholischen Lösung getrennte Körper wurde aus Petroläther umkrystallisiert und stellte dann glänzende rhombische Säulen von der Combination des Prismas mit Makropinakoïd und Brachydoma dar, die sich beim Erhitzen zersetzten.

Elementaranalyse:

0,1782 g Substanz lieferten 0,5580 g Kohlensäure und 0,1223 g Wasser, entsprechend 0,1522 g C und 0,0136 g H:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{34}O_2$
%	85,41	85,33
%	7,63	7,56

Der Körper ist somit das Pinakon des (hypothetischen) Hydrodypnons und besitzt als solches die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \,.\, CH_2 \,.\, C(OH) \,.\, C_6H_5$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} > CH \,.\, CH_2 \,.\, C(OH) \,.\, C_6H_5$$

Die von dem Hydrodypnonpinakon abfiltrierte alkoholische Lösung wurde einige Tage lang bei etwa 40° mit Natriumamalgam behandelt, bis das fünf bis sechsfache der theoretischen Menge eingetragen war. Dann wurde in viel Wasser gegossen, das abgeschiedene Oel abgehoben und die wässrige Lösung mit Aether ausgeschüttelt. Bei all diesen Operationen musste die Luft möglichst mittels Kohlensäure abgehalten werden, da sich der gebildete Hydrodypnonalkohol leicht wieder oxydiert. Das über Kaliumkarbonat getrocknete Oel wurde im Vacuum unter Durchleiten von Kohlensäure fraktioniert, wobei zwischen 226 und 228° bei 54 mm Druck eine Fraktion erhalten wurde, welche den Hydrodypnonalkohol darstellt.

Derselbe bildet eine farblose Flüssigkeit von Bittermandelgeruch und ist dünnflüssiger als das Dypnon. Seine Formel ist:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ CH_3 \end{matrix} > CH \,.\, CH_2 \,.\, CH\,(OH) \,.\, C_6H_5 \quad ,$$

was durch die Verbrennungen bestätigt wurde.

I. 0,2000 g Substanz lieferten 0,6248 g Kohlensäure und 0,1421 g Wasser, entsprechend 0,1704 g C und 0,0158 g H.

II. 0,1646 g Substanz lieferten 0,5122 g Kohlensäure und 0,1184 g Wasser, entsprechend 0,1397 g C und 0,0132 g H; oder in Prozenten:

	I.	II.	Berechnet für $C_{16}H_{18}O$
% C	85,21	84,88	84,96
% H	7,90	8,01	7,96

Condensation des Desoxybenzoïns.

Wie wir gesehen haben, ist Acetophenon leichter condensierbar als Aceton, ein Verhalten welches vielleicht damit zusammenhängt, dass in ersterem nur die eine Methylgruppe vorhanden ist, welche bei der Reaktion in Betracht kommt. Und von dieser Methylgruppe sind es wiederum nur zwei Wasserstoffatome, welche in Folge der Condensation austreten. Es schien daher angebracht, auch mit dem Keton einen Condensationsversuch zu machen, das lediglich noch diese beiden Wasserstoffatome enthält während das dritte durch die beständige Phenylgruppe ersetzt ist, indem für dasselbe die Verhältnisse anscheinend am einfachsten lagen.

Dieses, das Phenylbenzylketon oder Desoxybenzoïn wurde am zweckmässigsten aus Benzoïn[1]) dargestellt, indem dasselbe der Reduktion mit Zink und alkoholischer Salzsäure nach dem Verfahren von V. Meyer und Oelkers[2]) unterworfen wurde, wobei fast quantitativ in Desoxybenzoïn übergeht.

Als Condensationsmittel wurde zunächst Salzsäure in Anwendung gebracht. Zu diesem Zwecke leitete man Salzsäuregas in geschmolzenes Desoxybenzoïn

[1]) Aus Benzaldehyd und Cyankalium in alkoholischer Lösung; Zincke, Ann. 198, 151.

[2]) Ber. 21, 1296.

(Schmelzpunkt 59°) und liess die Temperatur dabei allmählich sinken. Es war jedoch nicht möglich, das Desoxybenzoïn bei gewöhnlicher Temperatur flüssig zu erhalten, trotz der grossen Menge Salzsäure, welche es aufnahm. Schon bei etwa 30° erstarrte es wieder und gab dabei fast alle Salzsäure wieder ab.[1]) Bei Verwendung einer konzentrierten ätherischen Lösung des Ketons absorbierte es zwar in einer Kältemischung sehr viel Salzsäure, aber selbst nach mehrtägigem Stehen in fest verschlossener Flasche konnte kaum eine Condensation wahrgenommen werden. Wurde dagegen das Durchleiten von Chlorwasserstoff durch geschmolzenes Desoxybenzoïn mehrere Tage lang fortgesetzt, so vollzog sich, wenn auch in nicht sehr bedeutendem Masse, die Bildung eines Condensationsproduktes, das jedoch auf andere Weise leichter zu erhalten ist.

Beim Erhitzen von Desoxybenzoïn im zugeschmolzenen Rohr auf 400° machte sich eine deutliche Wasserabspaltung bemerkbar und der vordem in Aether sehr leicht lösliche Körper war zumteil in einen darin schwer löslichen übergegangen, ohne dass hierbei eine Gasabspaltung stattgefunden hatte. Noch einfacher liess sich derselbe Körper darstellen, wenn man das Desoxybenzoïn zwei bis drei Tage am Rückflussrohr kochte (Siedepunkt 320°), wobei man um einen übermässigen Luftzutritt zu vermeiden, das gebogene Rückflussrohr unter Wasser tauchen liess. Bald nach Beginn des Siedens fing die Flüssigkeit in Folge des abgespaltenen und zurückfliessenden Wassers an zu stossen, weshalb man das Kühlrohr möglichst kurz wählen musste, um den Wasserdämpfen Abzug zu gestatten.

Die Reaktionsmasse konnte nun entweder direkt

[1]) Acetophenon, dessen Schmelzpunkt bei + 23° liegt, kann, wenn es mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, bis auf — 15° abgekühlt werden ohne zu erstarren.

mit Aether behandelt werden, um das unveränderte Desoxybenzoïn und die in ziemlich grosser Menge gebildeten schmierigen braunen Produkte wegzunehmen, oder man destillierte im Vacuum ab, wobei unter einem Druck von 50 mm der neugebildete Körper bei etwa 300° überging, der dann noch mit Aether gewaschen wurde. Letztere Methode lieferte rascher ein reines Produkt.

Um den Körper ganz rein zu erhalten wird er in Benzol gelöst und mit Alkohol oder Aether ausgefällt. Er stellt dann ein rein weisses krystallinisches Pulver dar, welches man aus Benzol-Alkohol umkrystallisieren kann, woraus sich der Körper in farblosen Säulen des rhombischen Systems abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 169,5° (uncorr.) Unter gewöhnlichem Druck destilliert er bei hoher Temperatur unzersetzt, bei 50 mm Druck siedet er bei ungefähr 300°. Er löst sich in 6 Teilen Benzol und in 45 Teilen Aether; in Alkohol ist er schwerer löslich. Alle Lösungen zeigen eine schwach blaue Fluorescenz.

Die Verbrennungen lieferten folgende Resultate:

I. 0,1870 g Substanz gaben 0,6160 g Kohlensäure und 0,1001 g Wasser, entsprechend 0,1680 g C und 0,0111 g H.

II. 0,1655 g Substanz gaben 0,5456 g Kohlensäure und 0,0909 g Wasser, entsprechend 0,1488 g C und 0,0101 g H.

III. 0,1799 g Substanz gaben 0,5914 g Kohlensäure und 0,0967 g Wasser, entsprechend 0,1613 g C und 0,0107 g H.

Oder in Prozenten:

	I.	II.	III.	Mittel
% C	89,84	89,91	89,66	89,81
% H	5,94	6,11	5,96	6,00

Hieraus ergiebt sich als einfachstes empirisches Verhältniss $C_{28} H_{22} O$, welches

89,84 % C und
5,88 % H

verlangt.

Die Ermittelung der Molekulargrösse des Condensationsproduktes geschah nach der Raoult'schen Methode und bedeutet auch hier wieder:

E = Erstarrungspunkt der Lösung,
C = Beobachtete Depression,
A = Depressionskoëfficient,
M = Gefundenes Molekulargewicht.

Als Lösungsmittel wurde Benzol angewandt, dessen Erstarrungspunkt bei 5,18° lag.

Angewandt 37,62 g Benzol,
Konstante = 50

1. Versuch: eingetragen 0,7184 g Substanz.

E	C	A	M
4,94	0,24	0,126	398
4,93	0,25	0,131	383
4,93	0,25	0,131	383

2. Versuch: eingetragen 1,0352 g Substanz.

4,81	0,37	0,134	372
4,81	0,37	0,134	372
4,81	0,37	0,134	372

3. Versuch: eingetragen 1,4508 g Substanz.

4,67	0,51	0,132	378
4,66	0,52	0,135	371
4,66	0,52	0,135	371

Aus den Versuchen ergiebt sich im Mittel ein Molekulargewicht = 377, und da das aus den Elementaranalysen abgeleitete Atomverhältniss $C_{28}H_{22}O$ ein solches = 374 verlangt, so folgt hieraus die empirische Formel des Condensationsproduktes zu $C_{28}H_{22}O$.

Diese Formel entsteht aber aus derjenigen des Desoxybenzoïns, indem aus zwei Molekülen desselben ein Molekül Wasser austritt:

$$2\ C_{14}H_{12}O — H_2O = C_{28}H_{22}O\ .$$

Man könnte deshalb erwarten, dass der erhaltene Körper ein Analogon des Mesityloxydes und des Dypnons sei und er mithin die Constitutionsformel besässe:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5\ .\ CH_2 \end{matrix} > C : C < \begin{matrix} C_6H_5 \\ CO\ .\ C_6H_5 \end{matrix}\ ,$$

also er ein Abkömmling des Stilbens $C_6H_5.CH:CH.C_6H_5$, ein Benzyl-benzoylstilben wäre. Dann aber müsste er wie die erwähnten beiden Körper ein Hydrazon und Oxim geben und ein Molekül Brom addieren, welch letztere Eigenschaft obigen Körpern, wie auch allen Stilbenderivaten zukommt.

Wider Erwarten traten jedoch die angeführten Reaktionen nicht ein. Die vielfach modificierten Versuche, ein Hydrazon oder Oxim darzustellen schlugen fehl, und Brom wurde weder von dem festen noch von dem gelösten Körper addiert selbst bei wochenlangem Stehen.

Liess man Brom in der Wärme auf den in Eisessig oder Aether gelösten Körper einwirken, so trat Substitution ein. Auf diese Weise wurde ein Mono- und ein Bibromsubstitutionsprodukt erhalten, je nach der angewandten Menge Brom. Beide werden am besten aus Alkohol, worin sie auch in der Hitze nicht sehr stark löslich sind, umkrystallisiert und bilden dann feine weisse Nadeln.

Das Monobromid besitzt den Schmelzpunkt 194° und ergab bei der Analyse, welche, wie auch diejenige des Bibromides durch Glühen mit Aetzkalk ausgeführt wurde, folgendes Resultat:

0,4124 g Substanz lieferten 0,1700 g AgBr, entsprechend 0,0723 g Br.

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{21}BrO$
% Br	17,53	17,66

Das Bibromid schmilzt bei 241°.

0,3867 g Substanz lieferten 0,2722 g AgBr, entsprechend 0,1158 g Br:

	Gefunden	Berechnet für $C_{28}H_{20}Br_2O$
% Br	29,95	30,08

Die Analyse des Bibromides passt zwar ebensogut auf das Additionsprodukt $C_{28}H_{22}Br_2O$, welches 20,97 % Br verlangt, indessen lässt die Thatsache der Existenz eines Monobromides, das durch weitere Bromierung in das Bibromid übergeht, wie auch das Auftreten von Bromwasserstoff bei der Bromierung, die Annahme einer Addition vorläufig nicht zu.

Ausser den angeführten beiden Bromiden wurden bei der Einwirkung von Brom in nicht berechneter Menge bei verschiedenen Versuchen noch bromhaltige Körper von andern Schmelzpunkten z. B. 185° und 214° erhalten, welche sie auch bei wiederholtem Umkrystallisieren beibehielten. Dem Bromgehalt nach standen sie teils unter dem Monobromid teils zwischen diesem und dem Bibromid. Es ist deshalb nicht absolut ausgeschlossen, dass das angebliche Monobromid eventuell ein Gemisch von Bibromid (dieses dann als Additionsprodukt betrachtet) mit unverändertem Körper darstellt, obgleich es mehrere Male erhalten wurde. Die Entwickelung von Bromwasserstoff wäre dann als sekundäre

Reaktion, z. B. durch Angriff von Brom auf das Lösungsmittel zu erklären.

Aber selbst wenn das Bibromid ein Additionsprodukt wäre, so bliebe dennoch die Nichtexistenz eines Hydrazones oder Oxims bei Annahme der obigen Formel unerklärlich und werde ich vielleicht später Gelegenheit haben, über den so leicht zu beschaffenden Körper weitere Untersuchungen anzustellen.